

DIELECTRIC CERAMIC AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2002193662
Publication date: 2002-07-10
Inventor: FURUSE TATSUJI; HIRAHARA SEIICHIRO;
NAKAZAWA HIDEJI
Applicant: KYOCERA CORP
Classification:
- international: C04B35/46; C04B35/16; H01B3/12; H01G4/12
- european:
Application number: JP20000396622 20001227
Priority number(s):

Abstract of JP2002193662

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a dielectric ceramics without camber and distortion and with a high Q value ever when it is baked simultaneously with a conductive material.

SOLUTION: The dielectric ceramic is characterized by including a first crystalline phase comprising at least one kind among MgTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄ and BaTi₄O₉, a second crystalline phase at least one kind among Mg₂TiO₄, Mg₂B₂O₅ and Li₂TiSiO₅ and an oxide comprising Si, B and Li and preferably includes B in the ratio of 3-20 pts.wt. in terms of B₂O₃, Li in the ratio of 1-10 pts.wt. in terms of Li₂CO₃ and Si in the ratio of 0-30 pts.wt. in terms of SiO₂ per the first crystalline phase of 100 pts.wt..

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-193662

(P2002-193662A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)	
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	C	4 G 0 3 0
35/16		H 0 1 B 3/12	3 0 3	4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 3		3 0 4	5 E 0 0 1
	3 0 4		3 3 3	5 G 3 0 3
	3 3 3	H 0 1 G 4/12	3 5 8	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-396622(P2000-396622)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町 6 番地

(72) 発明者 古瀬 辰治

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 平原 誠一郎

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中澤 秀司

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導体材料と同時焼成しても反りや歪みが無く、高いQ値を有する誘電体磁器を実現する。

【解決手段】 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、及び $BaTi_4O_{13}$ のうち少なくとも1種からなる第1の結晶相と Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 、及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相と、S i、B及びL iの酸化物とを含むことを特徴とし、前記第1の結晶相100重量部に対して、Bが B_2O_3 換算で3~20重量部、L iが Li_2CO_3 換算で1~10重量部、S iが SiO_2 換算で0~30重量部の割合で含有することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種からなる第1の結晶相と Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相とを含むことを特徴とする誘電体磁器。

【請求項2】 $(Mg, Ti)_2(BO_3)_2O$ で表される結晶相をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器。

【請求項3】 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種を構成する原料粉末100重量部に対して、 B_2O_3 を3~20重量部、 Li_2CO_3 を1~10重量部、 SiO_2 を0~30重量部の割合で含む成形体を、870~920℃で焼成し、 Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相を析出させることを特徴とする誘電体磁器の製造方法。

【請求項4】 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種を構成する原料粉末100重量部に対して、さらにアルカリ土類元素酸化物を1~5重量部、酸化マンガン0.1~1.5重量部含有することを特徴とする請求項3記載の誘電体磁器の製造方法。

【請求項5】 前記焼成を、2時間以上行うことを特徴とする請求項3又は4記載の誘電体磁器の製造方法。

【請求項6】 前記焼成の後に、500~900℃で熱処理することを特徴とする請求項3又は4記載の誘電体磁器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において、5~90の範囲の誘電率と高いQ値及び従来のガラスセラミックスと同等の低い収縮開始温度を有する誘電体磁器に関するものであり、例えば、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサ等に好適に用いることができる誘電体磁器及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、MIC用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。そして、近年においては、携帯電話をはじめとする移動体通信等の発達および普及に伴い、電子回路基板や電子部品の材料として、誘電体セラミックスの需要が増大しつつある。

【0003】 電子回路基板や電子部品において、誘電体セラミックスと内部導体を同時焼成するに際しては、従来の誘電体セラミックスの焼成温度が1100℃以上という高温であったため、導体材料としては、比較的高融

点であるPt、Pd、W、Mo等が使用されていた。これら高融点の導体材料は導通抵抗が大きいため、従来の電子回路基板において、共振回路やインダクタンスのQ値が小さくなってしまい、導体線路の伝送損失が大きくなる等の問題があった。

【0004】 そこで、この問題点を解決するために、導通抵抗の小さいAg、Cu等と同時焼成可能な低温焼成の誘電体セラミックスが提案されている。例えば、特開平8-208330号公報に開示された誘電体磁器は、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 と B_2O_3 、 Li_2CO_3 からなるものであり、900~1050℃の比較的低温でAg、Cu等の内部導体と同時に焼成でき、誘電体磁器の比誘電率 ϵ_r が18以上、測定周波数7GHzでのQ値が2000以上の優れた特性を有し、高周波電子部品の小型化と多機能化を実現できるものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平8-208330号公報に記載された誘電体磁器は、焼結温度がまだ高く、さらに焼結における収縮開始温度が845~960℃と高温であるため、収縮開始温度が低温であるAgやCuを主成分とする導体材料との収縮挙動のマッチングが悪く、焼成された基板が反る、歪む等の問題があった。

【0006】 また、この誘電体磁器は、共振回路やインダクタンスのQ値を向上させるために、4000以上が要求されており、Q値が十分ではないという問題があった。

【0007】 従って、本発明は、導体材料と同時に焼成しても反りや歪みが無く、Q値の高い誘電体磁器及びその製造方法を実現することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、Si、B及びLiを含むガラス相により同時焼成が可能な焼成温度を達成するとともに、ガラス相を結晶化させ、 Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種の結晶相を形成することにより、Q値を改善できるという知見に基づく。

【0009】 即ち、本発明の誘電体磁器は、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種からなる第1の結晶相と Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相とを特徴とするもので、これらの結晶相を組み合わせることで、比誘電率を5~90、測定周波数2GHzでのQ値を4000以上にすることができる。

【0010】 さらに、 $(Mg, Ti)_2(BO_3)_2O$ で表される結晶相をさらに含むことが好ましい。これにより、更に高Q値化することができる。

【0011】 また、本発明の誘電体磁器の製造方法は、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 及び $BaTi$

O_2 のうち少なくとも1種を構成する原料粉末100重量部に対して、 B_2O_3 を3~20重量部、 Li_2CO_3 を1~10重量部、 SiO_2 を0~30重量部の割合で含む成形体を、870~920℃で焼成し、 Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相を析出させることを特徴とし、これにより、低温焼成が可能となるため、Ag、Cuを主成分とする導体と同時焼成しても、反りや歪み等を防止できる。

【0012】特に、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種を構成する原料粉末100重量部に対して、さらにアルカリ土類元素を酸化物換算で1~5重量部、Mnが酸化物換算で0.1~15重量部含有することが好ましい。これにより、焼成温度を低温化、かつ安定化ができる。

【0013】また、前記焼成を、2時間以上行うこと、又は前記焼成の後に、700~900℃で熱処理することが好ましい。これにより、前記第2結晶相をより析出しやすくなる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の誘電体磁器は、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種からなる第1の結晶相とともに、 Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_7$ 及び Li_2TiSiO_6 のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相を含有することが重要である。第1の結晶相が主結晶相として存在し、第2の結晶相と組み合わせることにより、比誘電率を5~90、測定周波数2GHzでのQ値を4000以上にすることができる。

【0015】また、後述するように、ガラス成分を調整し、製造方法を制御することによって、焼成温度を870~920℃とすることが可能となり、さらに特性を改善できる。従って、基板や電子部品において、Ag、Cuを主成分とする導体と同時焼成した場合でも、反りや歪み等の発生を抑制することができ、かつ高機能な高周波回路部品の設計が可能となる。

【0016】また、本発明によれば、さらに(Mg, Ti) $_2$ (BO $_3$) $_2$ Oが含有されていることが好ましい。この結晶は、磁器に含まれることにより、Q値を高める効果があり、その結果、2GHzでのQ値を更に高めることができる。

【0017】なお、この結晶相は、X線回折により同定されるもので、JCPDSの19-0775に示される結晶である。そして、少なくともメインピークである

(201)面のピーク(面間隔2.59Å)がCuをX線源に用いた場合に、34~35°に認められるものである。

【0018】上記のように構成された本発明の誘電体磁器は、比誘電率が5~90、測定周波数2GHzでのQ値が4000以上になり、また、焼成温度も870~9

20℃と、AgやCuを主成分とする導体との同時焼成が可能な温度範囲に設定できる。従って、同時焼成でも反りや歪み等の発生を抑制することができる。

【0019】次に、本発明の誘電体磁器を製造する方法について、以下に説明する。

【0020】まず、原料粉末を用意する。第1の結晶相のために、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種の組成を含む原料粉末を準備する。例えば、各金属元素、MgO、TiO $_2$ 、CaO、BaO、 SiO_2 等の酸化物、及び $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $BaTiO_3$ の複合酸化物等の粉末を用いることができる。

【0021】ここで、第1の結晶相の組み合わせとしては、 $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ - Mg_2SiO_4 、 $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ - Mg_2SiO_4 、 $MgTiO_3$ - $BaTiO_3$ 等がある。

【0022】本発明によれば、助剤成分として、B、Li及びSiからなるガラス成分を用いることが必要である。即ち、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 及び $BaTiO_3$ のうち少なくとも1種を構成する原料粉末100重量部に対して、 B_2O_3 を3~20重量部、 Li_2CO_3 を1~10重量部、 SiO_2 を0~30重量部の割合で含有することが重要である。

【0023】Bを第1の結晶相100重量部に対して B_2O_3 換算で3~20重量部含有したのは、 B_2O_3 の含有量が3重量部未満の場合には1100℃でも焼結せず、AgまたはCuを主成分とする導体と同時焼成ができなくなり、逆に20重量部を越える場合には、焼結体中のガラス相の割合が増加して、Q値が低下するからである。

【0024】従って、特に、焼結性を維持し、高いQ値を得るという観点から、Bの含有量は B_2O_3 換算で5~15重量部が望ましい。なお、添加する際の硼素源である硼素含有化合物としては、 B_2O_3 の他に、金属硼素、コレマイト、 CaB_2O_4 、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸アルカリガラス、ホウケイ酸アルカリ土類ガラス等がある。

【0025】また、Liを Li_2CO_3 換算で1~10重量部添加したのは、添加量が1重量部未満の場合には1100℃でも焼結せず、AgまたはCuを主成分とする導体と同時焼成ができなくなり、逆に10重量部を越える場合には、Q値が低下するからである。従って、焼結性と誘電体磁器のQ値の観点から、特に4~9重量部が望ましい。

【0026】さらに、Siを SiO_2 換算で0~30重量部添加したのは、30重量部を越えると、誘電体磁器中のガラス相の割合が増加してQ値が低下するからである。誘電体磁器のQ値の観点からは、 SiO_2 は0~10重量部が望ましい。

【0027】また、さらに焼結助剤として、MgO、C

aO、SrO及びBaO等のアルカリ土類元素酸化物粉末及びMnO₂粉末を加えることが好ましい。

【0028】即ち、MgTiO₃、CaTiO₃、Mg₂SiO₄及びBaTi₄O₉のうち少なくとも1種を構成する原料粉末100重量部に対して、さらにアルカリ土類元素を酸化物換算で少なくとも1種を1～5重量部含むことが好ましい。これにより、焼成温度をさらに低下でき、かつ誘電体磁器のQ値を高める効果がある。とりわけ、焼結性とQ値の点でアルカリ土類元素の含有量は、酸化物換算で1.5～3.5重量部が好ましい。なお、アルカリ土類元素酸化物とは、周期律表2a族元素の酸化物であり、MgO、CaO、SrO及びBaO等を例示できる。

【0029】さらに、MnをMnO₂換算で0.1～1.5重量部含むことが好ましい。このMnも、焼結性を高め、Q値を高める効果があり、特に、3～9重量部が望ましい。

【0030】なお、上記の元素以外であっても、Q値が高く維持され、同時焼成をしたときに、基板に反りや歪みが発生しない範囲であれば、含有していても差し支えない。

【0031】これらの原料粉末を含む混合粉末を作製する。例えば、原料粉末を上記組成となるように秤量し、ZrO₂ボールにより粉碎混合し、粉碎粒径が2.0μm以下となった粉末を650～850℃で仮焼した後、再度ZrO₂ボールにより粉碎粒径が2.5μm以下になるまで粉碎混合し、混合粉末を作製する。

【0032】得られた粉末は、各種の公知の成形方法、例えばプレス法、ドクターブレード法、射出成形法、テープ成形等により任意の形状に成形する。これらの方法の中で、ドクターブレード法、及びテープ成形が積層体形成のために特に好ましい。

【0033】得られた成形体は、大気中または酸素雰囲気中または窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気において870～920℃で焼成することにより得られる。特に、第2結晶相を析出させるため、焼成時間を2時間以上、特

に3時間以上、さらには4時間以上とすることが好ましい。また、焼成時間を例えば0.5～2時間で行った後、焼成後に500～900℃、特に650～800℃で後処理を行って、ガラス相の結晶化を促進しても同様の効果が得られる。

【0034】従って、本発明によれば、焼結助剤成分として加えられた酸化物は、焼成時に第1の結晶相のために加えられた原料粉末と反応し、第2の結晶相であるMg₂TiO₄、Mg₂B₂O₇及びLi₂TiSiO₅のうち少なくとも1種を形成することができる。

【0035】なお、原料粉末は、焼成により酸化物を生成する水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の金属塩を用いても良い。また、本発明の誘電体磁器中には、不可避不純物として、Al、Fe、Hf、Sn等が含まれることもあるが、特性及び焼結性に影響が無ければ差し支えない。

【0036】

【実施例】原料として純度99%以上の、MgTiO₃、CaTiO₃、Mg₂SiO₄、BaTi₄O₉粉末、およびB₂O₃、Li₂CO₃、SiO₂、アルカリ土類元素酸化物(MgO、CaO、BaO)、MnO₂粉末を含むガラスフリットを、表1に示す割合となるように秤量し、純水を媒体とし、ZrO₂ボールを用いたボールミルにて20時間湿式混合し、粉碎粒径を2.0μm以下とした。

【0037】次に、この混合物を乾燥して脱水し、800℃で1時間仮焼した。この仮焼物を、粉碎粒径が1.4μm以下になるように粉碎し、誘電特性評価用の試料として直径60mm高さ2mmの円柱状に100MPaの圧力でプレス成形し、表1に示す焼成条件で焼成し、直径50mm、高さ1mmの円柱状の試料を得た。次いで、所望により、850℃で2時間の熱処理を行った。

【0038】誘電特性の評価は、上記の試料を用いて誘電体円柱共振器法にて周波数2GHzにおける比誘電率とQ値を測定した。

【0039】

【表1】

試料 No.	原料組成										製造方法			特性				
	MS	MT	CT	BT	TiO ₂	B ₂ O ₃	LC	SiO ₂	MnO ₂	7%が土類元 素酸化物	焼成条件	熱処理	外觀 検査	誘電特性		結晶相		
	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	種類	温度 ℃	時間 h		温度 ℃	ε _r		Q	
																		種類
1	70	30	0	0	0	3	7	1	5	BaO CaO	1 1	920	3	無	○	10.0	4500	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
2	70	30	0	0	0	9	7	1	5	BaO CaO	1 1	900	3	無	○	9.0	4500	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
3	70	30	0	0	0	15	7	1	5	BaO CaO	1 1	900	3	無	○	8.0	4200	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
4	95	5	0	0	0	20	7	1	5	BaO CaO	1 1	900	3	無	○	5.9	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
5	95	5	0	0	0	20	7	1	5	BaO CaO	1 1	900	0.5	有	○	5.8	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
* 6	70	30	0	0	0	2	0.5	0	5	BaO CaO	0.25 0.25	1150	2	無	×	9.8	2900	MS, MTB
7	70	30	0	0	0	9	10	1	5	BaO CaO	1 1	890	3	無	○	8.5	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
8	70	30	0	0	0	9	11	1	5	BaO CaO	1 1	880	4	無	○	8.5	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
9	70	30	0	0	0	9	7	20	5	BaO CaO	1 1	900	2.5	無	○	7.8	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
10	70	30	0	0	0	9	7	30	5	BaO CaO	1 1	900	2.5	無	○	7.7	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
11	70	30	0	0	0	9	7	1	15	BaO CaO	2.5 2.5	890	2.5	無	○	9.8	4000	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
12	55	5	0	0	0	13	7	1	1.5	BaO CaO	1 1	900	3	無	○	18.7	4500	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
13	55	5	0	0	0	9	7	1	1.5	BaO CaO	1 1	920	4	無	○	19.5	5500	MS, MTB, M2T, M2B, LTS
14	20	0	0	80	0	13	7	1	1.5	CaO	2	910	2.5	無	○	35.0	4500	BT, LTS
15	20	0	0	80	0	10	6	1	1.5	CaO	2	920	2.5	無	○	38.0	4300	BT, LTS
16	0	0	0	20	80	13	7	1	1.5	MgO	2	900	2.5	無	○	85.0	4100	BT, LTS
17	0	0	0	20	80	9	7	1	1.5	MgO	2	920	2.5	無	○	90.0	4500	BT, LTS
18	70	25	5	0	0	9	7	1	5	BaO CaO	1 1	900	2.5	無	○	12.0	4500	MS, CT, MTB, M2T, LTS
19	70	5	25	0	0	9	7	1	5	BaO CaO	1 1	900	2.5	無	○	18.0	4200	MS, M2B, M2T, LTS
20	25	70	5	0	0	13	7	1	1.5	BaO CaO	1 1	900	2.5	無	○	19.0	4500	MS, MT, MTB, M2T, LTS
21	5	70	25	0	0	13	7	1	1.5	BaO CaO	1 1	900	2.5	無	○	25.0	4500	MT, CT, MTB, M2T, LTS

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

MS: Mg₂SiO₄
 MT: MgTiO₃
 CT: CaTiO₃
 BT: BaTiO₃
 LC: Li₂CO₃

○: 反り無し M2T: Mg₂TiO₄
 ×: 反りあり M2B: Mg₂B₂O₇
 LTS: Li₂TiSiO₅
 MTB: (Mg,Ti)₂(BO₃)₂O

【0040】本発明の試料No. 1~5、7~21は、比誘電率が5、8~90、Q値が4000以上の優れた誘電特性を有し、920℃以下で同時焼結が可能で反りや歪みが見られなかった。

【0041】一方、第2の結晶相がなく、本発明の範囲外の試料No. 6は、Q値が2900であった。

【0042】

【発明の効果】本発明は、MgTiO₃、CaTiO₃、Mg₂SiO₄及びBaTiO₃のうち少なくとも1種か*40

*らなる第1の結晶相に対して、Mg₂TiO₄、Mg₂B₂O₇及びLi₂TiSiO₅のうち少なくとも1種の結晶を含有させることにより、比誘電率を5~90、測定周波数2GHzでのQ値を4000以上にすることができるとともに、Si、B及びLiの酸化物を含有させることにより、870~920℃の温度でAgやCu等の導体金属との同時焼成を行っても、基板の反りや歪みが抑制でき、高周波領域において高いQ値を有するため、電子部品や基板の高性能化が実現できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

識別記号

358

364

F1

H01G 4/12

C04B 35/16

ターマコード(参考)

364

Z

F ターム(参考) 4G030 AA02 AA05 AA07 AA08 AA10
AA16 AA37 BA09 CA01 GA09
GA23 GA33
4G031 AA01 AA02 AA03 AA04 AA06
AA11 AA30 BA09 CA01 GA02
GA07 GA16
5E001 AB03 AE00 AE03 AE04 AH08
AH09 AJ02
5G303 AA01 AB06 AB08 AB15 BA12
CA01 CB02 CB03 CB06 CB17
CB35 DA05